(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2000－348600
（P2000－348600A）
(43)公開日　平成12年12月15日(2000.12.15)

(51)Int.Cl.'	識別記号	ＦＩ		テーマコード'（参考）
Ｈ０１Ｊ　1/304		Ｈ０１Ｊ　1/30	Ｆ	５Ｃ０３１
9/02		9/02	Ｂ	５Ｃ０３６
29/04		29/04		
31/12		31/12	Ｃ	

審査請求　未請求　請求項の数14　ＯＬ　（全７頁）

(21)出願番号　特願平11－154523

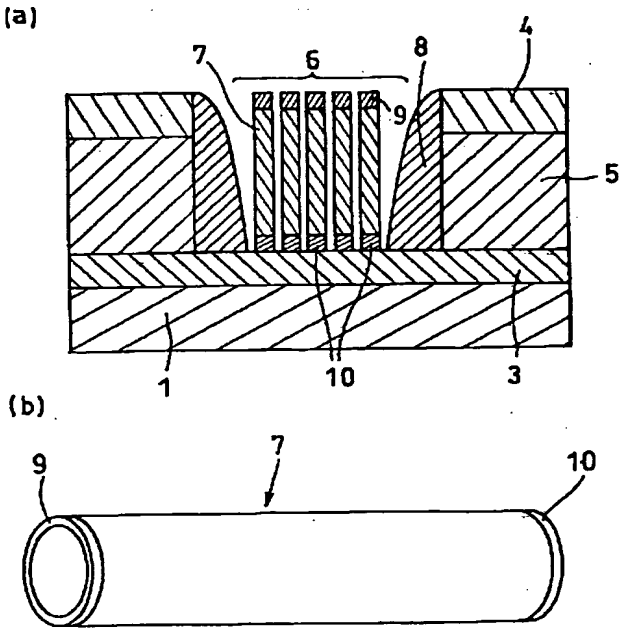
(22)出願日　平成11年６月２日(1999.6.2)

(71)出願人　000005049
シャープ株式会社
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(72)発明者　大木　博
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号　シャープ株式会社内
(72)発明者　浦山　雅夫
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号　シャープ株式会社内
(74)代理人　100091096
弁理士　平木　祐輔

Ｆターム(参考)　5C031 DD09 DD17 DD19
5C036 EE02 EE14 EF01 EF06 EF09
EG12 EH01 EH08

(54)【発明の名称】　円筒型電子源を用いた冷陰極及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】　長さ及び直径が均一な円筒型電子源を配向制御して集積することにより放出電流量のバラツキを抑制した冷陰極を提供する。
【解決手段】　ホール６内部に絶縁性材料のサイドウオール８を形成することにより、カーボン又はボロンナイトライドで構成される円筒型電子源７を高集積化すると共に、円筒型電子源７の端部を低仕事関数材料９、高抵抗材料１０に置換することにより、低電圧化した、電流制限機構を有する冷陰極を提供する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　真空中に電子を放出する電子源と、電子を引き出すためのゲート電極と、前記電子源と前記ゲート電極を電気的に絶縁するゲート絶縁層を備える冷陰極において、

前記電子源が円筒型電子源であり、前記円筒型電子源の一部が電子源を構成する材料とは異なる材料に置換されていることを特徴とする冷陰極。

【請求項２】　前記円筒型電子源は、その片端又は両端が電子源を構成する材料と異なる末端材料で置換されていることを特徴とする請求項１記載の冷陰極。

【請求項３】　前記末端材料が低仕事関数材料であることを特徴とする請求項２記載の冷陰極。

【請求項４】　前記末端材料が高抵抗材料であることを特徴とする請求項２記載の冷陰極。

【請求項５】　真空中に電子を放出する電子源と、電子を引き出すためのゲート電極と、前記電子源と前記ゲート電極を電気的に絶縁するゲート絶縁層を備える冷陰極において、

前記電子源は円筒型電子源の円筒内部に電子源を構成する材料と異なる材料を内包した電子源であることを特徴とする冷陰極。

【請求項６】　支持基板に設けられた下部電極上に形成されるホールに、前記円筒型電子源が前記支持基板に対して垂直方向に配向して集積されていることを特徴とする請求項１～５のいずれか１項記載の冷陰極。

【請求項７】　前記ホール内部に絶縁性材料のサイドウオールが形成されていることを特徴とする請求項６記載の冷陰極。

【請求項８】　前記円筒型電子源に電気的に接続する配線材料のイオン化傾向が前記ゲート電極材料のイオン化傾向よりも小さいことを特徴とする請求項１～７のいずれか１項記載の冷陰極。

【請求項９】　前記円筒型電子源に電気的に接続する配線材料が周期律表第３族の金属又は合金であることを特徴とする請求項８記載の冷陰極。

【請求項１０】　前記円筒型電子源がカーボン又はボロンナイトライドで形成されることを特徴とする請求項１～９のいずれか１項記載の冷陰極。

【請求項１１】　支持基板に金属配線を形成する工程と、前記金属配線上にゲート絶縁層を堆積する工程と、前記ゲート絶縁層を平坦化する工程と、前記ゲート絶縁層上にゲート電極配線を形成する工程と、前記ゲート電極配線に開口部を形成する工程と、前記ゲート電極配線の開口部のゲート絶縁層を除去してホールを形成する工程と、前記ホールに円筒型電子源を配列する工程とを含むことを特徴とする冷陰極の製造方法。

【請求項１２】　前記ホールにサイドウオールを形成する工程を含むことを特徴とする請求項１１記載の冷陰極の製造方法。

2

【請求項１３】　前記ホールに円筒型電子源を配列する工程が電気化学的堆積法又は電気泳動法であることを特徴とする請求項１１又は１２記載の冷陰極の製造方法。

【請求項１４】　請求項１～１０のいずれか１項記載の冷陰極を備えることを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、照明ランプ、液晶のバックライト、蛍光表示管に搭載可能な冷陰極及びその製造方法、並びにコンピューター、テレビジョン等に用いられるようなＸＹマトリクス駆動可能なフラットパネルディスプレイ型の画像形成装置に関する。

【０００２】

【従来の技術】陰極線管のように大きな熱エネルギーを与えて熱電子放出を起こすのではなく、強電界を印加することで冷電子を放出する冷陰極に関する研究が盛んに行われている。近年、カーボンナノチューブ（carbon nanotube）からの冷電子放出がR．E.Smalleyら（A.G.Rinzle, Science, 269, 1550, 1995）とW.A.de Heerら（W.A.de Heer, Science, 270, 1179, 1995）の研究グループから報告された。

【０００３】このようなカーボンナノチューブは、１９９１年、飯島らにより発見された（S.Iijima, Nature, 354, 56, 1991）。このカーボンナノチューブは、円筒状に巻いたグラファイト層が入れ子状になったもので、その先端径が１０ｎｍ程度であり、耐酸化性、耐イオン衝撃性が強い点で電子源としては非常に優れた特徴を有する材料と考えられている。現在、このような円筒型構造はカーボンナノチューブだけではなく、ボロンナイトライドでも報告されている。

【０００４】特開平８－１５１２０７号公報には、長さ及び径が均一なカーボンナノチューブの製造方法が記載されている。特開平８－１５１２０７号公報に記載されたカーボンナノチューブの製造方法は、まずアルミニウム板を陽極酸化し、未酸化のアルミニウム及びバリアー層を除去し、数十ｎｍ程度の細孔が形成された酸化皮膜を形成する。次に、この酸化皮膜を石英反応管に入れ、８００℃でプロピレンを流通し、酸化皮膜の細孔内にカーボンナノチューブを製造する。ここで、酸化皮膜を除去すれば、長さ及び径が均一なカーボンナノチューブが得られるというものである。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平８－１５１２０７号公報の方法は、長さ及び直径が均一な円筒型材料は合成されているものの、このような円筒型材料を所望のパターンに分割し、更には配向制御して集積することができなかったため、長さ及び直径が均一な円筒型電子源を用いた冷陰極の画像形成装置等への応用ができなかった。本発明は、上記従来技術の問題点を解決するものであり、その目的は、長さ及び直径が均一

な円筒型電子源を配向制御して集積することにより、放出電流量のバラツキを抑制した冷陰極を提供すること、及び円筒型電子源を用いた冷陰極から形成される画像形成装置を提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明による冷陰極は、真空中に電子を放出する電子源と、電子を引き出すためのゲート電極と、電子源とゲート電極を電気的に絶縁するゲート絶縁層を備える冷陰極において、電子源が円筒型電子源であり、円筒型電子源の一部が電子源を構成する材料とは異なる材料に置換されていることを特徴とする。

【０００７】円筒型電子源は、その片端又は両端が電子源を構成する材料と異なる末端材料で置換されているものとすることができる。片端又は両端を異なる材料で置換することにより冷陰極の電気的特性を向上することができる。円筒型電子源の端部を低仕事関数材料に置換した構造の円筒型電子源を用いることで低電圧化した冷陰極を提供でき、また円筒型電子源の端部を高抵抗材料に置換した構造の円筒型電子源を用いることで電流制限機構を有する冷陰極を提供できる。

【０００８】本発明による冷陰極は、また、真空中に電子を放出する電子源と、電子を引き出すためのゲート電極と、電子源とゲート電極を電気的に絶縁するゲート絶縁層を備える冷陰極において、電子源は円筒型電子源の円筒内部に電子源を構成する材料と異なる材料を内包した電子源であることを特徴とする。本発明の冷陰極は、支持基板に設けられた下部電極上に形成されるホールに、円筒型電子源が支持基板に対して垂直方向に配向して集積されている。円筒型電子源を支持基板に垂直方向に配向させ、下部電極上に形成されるホールに集積することで放出電流のバラツキを抑制した冷陰極を提供できる。

【０００９】ホール内部には絶縁性材料のサイドウオールを形成する。ホール内部に絶縁性材料のサイドウオールを形成することで、円筒型電子源を高集積化した冷陰極を提供できる。円筒型電子源に電気的に接続する配線材料のイオン化傾向をゲート電極材料のイオン化傾向よりも小さくする。配線材料のイオン化傾向をゲート電極よりも小さくすることで、選択的に円筒型電子源を配列制御可能な冷陰極を提供できる。円筒型電子源に電気的に接続する配線材料を周期律表第３族の金属又は合金とすることで、円筒型電子源が強く密着した冷陰極を提供できる。円筒型電子源はカーボン又はボロンナイトライドで形成することができる。

【００１０】本発明による冷陰極の製造方法は、支持基板に金属配線を形成する工程と、金属配線上にゲート絶縁層を堆積する工程と、ゲート絶縁層を平坦化する工程と、ゲート絶縁層上にゲート電極配線を形成する工程と、ゲート電極配線に開口部を形成する工程と、ゲート

電極配線の開口部のゲート絶縁層を除去してホールを形成する工程と、ホールに円筒型電子源を配列する工程とを含むことを特徴とする。なお、ホールにサイドウオールを形成する工程を含むのが好ましい。ホールに円筒型電子源を配列する工程は電気化学的堆積法又は電気泳動法とすることができる。本発明の冷陰極を薄型画像形成装置に適用すると、ＸＹマトリクス駆動可能な画像形成装置を製造することができる。

【００１１】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。図１は、本発明の実施形態の円筒型電子源を用いた冷陰極の構成を示す概略図である。図２はその部分拡大図であり、図２（ａ）は図１の円Ａで囲んだ領域の拡大断面図、図２（ｂ）は円筒型電子源の拡大断面図である。図１及び図２を参照して、本発明の円筒型電子源を用いた冷陰極の構成を説明する。支持基板１上には、図１に示すように、所望のサイズに分割された電子放出領域２（画像形成装置では画素に相当）に円筒型電子源が配列制御されて集積されている。この電子放出領域２は、カソード配線３と、カソード配線３とゲート絶縁層５で電気的に絶縁されたゲート電極配線４でＸＹアドレスされる。また、電子放出領域２には、多数のホール６が形成されている。

【００１２】図１に示すような冷陰極を用いると、数ｍＡ／ｃｍ^{2}以上の電流密度が得られ、輝度が高いため、例えば、ライン状に発光させれば、タイムシーケンシャルな液晶表示素子のバックライトが形成可能となり、更にカソード配線３とゲート電極４の交点に対応する蛍光体を発光させれば、フラットパネルディスプレイが形成可能となる。更に、液晶表示素子のバックライトに関しては、ライン状の電子放出領域を設け、これに対応して蛍光体を配設すれば、単純な構成で形成可能となる。

【００１３】ホール６には、図２（ａ）に示すように、円筒型電子源７が多数集積されており、ホール６内部には絶縁材料からなるサイドウオール８が形成されている。サイドウオール８は、円筒型電子源７とゲート電極４を電気的に絶縁し、集積化した円筒型電子源７からなる冷陰極を構成するためには必須の構造である。円筒型電子源７は円筒内部に担持材料を内包すること、端部を末端材料に置換することがそれぞれ可能である。

【００１４】一例として、図２（ｂ）に、円筒型電子源７の一端を低仕事関数材料９、他端を高抵抗材料１０に置換した円筒型電子源７を示す。このような円筒型電子源７を冷陰極に用いる場合、低仕事関数材料に置換した端部９は基板１から遠い側の方向（アノードに向けて電子を放出）に、高抵抗材料に置換した端部１０は基板１の方向（カソード配線３と電気的に接続）に配設される。これにより、高抵抗層１０を挟んでカソード配線３と円筒型電子源７を接続することにより、電流制限機構が付加でき、放出電流（エミッション）を安定化でき

る。また、円筒型電子源７の先端９を低仕事関数化することにより、放出電圧を低減できる。このような円筒型電子源の末端材料、担持材料に関しては、当業者が自由に選択でき得るものであり、本実施形態においては、ほんの一例を示しているだけである。

【００１５】一方、円筒型電子源７を構成する原子種としては、現在、カーボン、ボロンナイトライドが知られているが、これらに限定されるものではない。また、ゲート電極材料、カソード配線材料は、化学メッキを用いた場合の容易性から、イオン化傾向の小さい材料、触媒金属が好ましいが、電気メッキ等の製造の場合、これらに限定するものではない。ここで、図３を用いて、円筒型電子源７の円筒内部に担持材料を内包する方法、及び円筒型電子源７の端部を末端材料で置換する方法について説明する。円筒型電子源７は、特開平８－１５１２０７号公報に記載されているように、アルミニウムの陽極酸化で形成される酸化被膜を鋳型として形成することが望ましい。このように円筒型電子源を形成することで、円筒型電子源の円筒内部への担持材料の内包、あるいは円筒型電子源の端部を異種材料で置換することが可能になる。

【００１６】円筒内部への担持材料の内包は、例えば、カーボンからなる円筒型電子源の場合、図３（ａ）に示すように、まずアルミニウム陽極酸化被膜１１に設けられた細孔を鋳型としてカーボン材料を気相成長させてカーボンナノチューブ１２を形成する。その後、図３（ｂ）に示すように、カーボンナノチューブ１２の円筒内に有機金属化合物（例えば、鉄であればフェロセン）１３を導入する。最後に、酸化被膜を除去することで、図３（ｃ）に示すように、径が数十ｎｍ、長さが数十μｍ程度の金属細線を内部に内包した円筒型電子源１４を形成することができる。内包可能な金属材料としては、鉄、ニッケル等が好ましく、金属材料を円筒型電子源に内包することにより、円筒型電子源の抵抗値の低減が可能となる。

【００１７】一方、円筒型電子源の両端部の末端材料を置換する場合には、まず、図３（ａ）に示すように、アルミニウム陽極酸化被膜１１に設けられた細孔を鋳型としてカーボン材料を気相成長させてカーボンナノチューブ１２を形成する。その後、図３（ｄ）に示すように、細孔にカーボンナノチューブ１２を形成したアルミニウム陽極酸化被膜１１の片面あるいは両面に対して所望材料１５，１６を堆積すると、カーボンナノチューブ１２の端部だけに所望材料が堆積し、カーボンナノチューブ１２の側面には一切堆積されない。その後、酸化被膜を除去することで、図３（ｅ）に示すように、両端部の末端材料を所望材料１５，１６に置換した円筒型電子源１７が得られる。

【００１８】図１に示した電界放出電子源に対面するようにフェイスプレートを配置して、薄型画像形成装置が

形成される。フェイスプレートは、ガラス製のアノード支持基体の上に形成された透明なアノード電極と、これに被着した蛍光体とで構成される。電界放出電子源と発光部は一定のギャップを維持して真空封止されると共に、そのギャップは真空度１０$^{-6}$～１０$^{-8}$Ｔｏｒｒ程度の高真空状態で保持される。

【００１９】図４は、本発明による薄型画像形成装置の装置全体図である。この薄型画像形成装置は、図１にて説明したのと同様なＸＹマトリクス駆動可能な電界放出電子源を用い、それにコントローラ１９で制御されるデータ側ドライバ２０とキャン側ドライバ２１を接続したものである。なお、図４には、アノード電極及び蛍光体を設けたフェイスプレートが図示省略されている。この薄型画像形成装置は、表示のための画像データがコントローラ１９に入力され、水平ライン分の画像データがコントローラ１９からデータ側ドライバ２０に出力され、ゲート電極ライン６に印加される。また、コントローラ１９はスキャン側ドライバ２１に対して垂直方向にスキャンが行われるように制御し、スキャン側ドライバ２１はカソード電極ライン３に対して順次走査電圧を印加する。以上のようにして、本発明の薄型画像形成装置は画像データを表示する。

【００２０】図４の構造を有する対角５インチのＱＶＧＡ（３２０×２４０）のプロトタイプのパネルを作製し、カソード配線とゲート電極（配線）を用いて、任意の場所の電子放出領域２をアドレスした所、アドレスした電子放出領域２からの電子放出、及び対面するフェイスプレートに被着した蛍光体の発光を実験的に確認した。また、カソード配線を０Ｖ、ゲート電極を４００Ｖ、アノード電極を１ｋＶ程度に設定すると、１０００ｃｄ／ｍ^{2}以上の輝度が得られた。

【００２１】次に、図５に示した製造工程断面図を用いて、本実施形態の円筒型電子源を用いた冷陰極の製造方法を説明する。本実施形態においては、円筒型電子源として、カーボンナノチューブを用い、カーボンナノチューブの一つの端部を低仕事関数材料、もう一つの端部を高抵抗材料に置換した。また、このような末端処理したカーボンナノチューブを電気（電解）メッキでカソード配線上のホールに配列制御、集積した。本実施形態では、このような組み合わせで冷陰極を製造したが、この組み合わせに限定されるものではない。

【００２２】まず、図５（ａ）のように、支持基板１に印刷法でカソード配線３を形成する。カソード配線材料としては、金、銀、銅、白金、アルミニウム、鉛、クロム等が用いられる。本実施形態においては、後述の工程で電気メッキを利用して円筒型電子源を配列制御する。従って、カソード配線材料に関する制約はないが、後述の工程で、化学メッキを用いる場合、ゲート電極材料よりもイオン化傾向が小さい材料を選択すべきである。これは、化学メッキの時のメッキの選択性を持たせるため

で、これにより、ゲート電極配線上に対して選択的にカソード配線上に円筒型電子源を配列制御可能となる。また、周期律表第３族に該当する触媒金属、例えば、鉛、白金、ニッケル、鉄等を用いると、化学メッキの時の付着力が強く、有効である。図５（ａ）では、白金を１μｍ程度、スクリーン印刷している。

【００２３】次に、図５（ｂ）のように、絶縁層（円筒型電子源のゲート絶縁層）５をカソード配線３上に堆積する。好ましくは、このゲート絶縁層５は平坦化する。本実施形態においては、ゲート絶縁層５として、酸化シリコンを３μｍ堆積し、ＣＭＰ（化学的・機械的研磨）法で１μｍ相当研磨する。ゲート絶縁材料に関しては、金属酸化物でも構わず、金属材料を堆積し、陽極酸化することも有効である。次に、図５（ｃ）のように、ゲート電極材料４を形成する。本実施形態においては、先述のように、電気メッキを用いるため、材料種の制約はなく、クロムを０．５μｍ堆積した。ゲート電極４の膜厚によっては、印刷法で行うのもよい。

【００２４】次に、図５（ｄ）のように、支持基板１上のアレイ（画素部分）２にゲート開口部６を形成する。ゲート開口部（ホール）６はフォトリソグラフィー及びエッチングで形成する。引き続き、カソード配線３に到達するまで、ゲート絶縁層４をエッチング除去する。本実施形態においては、１μｍ相当の酸化シリコンのエッチング除去が必要である。ドライエッチングで０．９μｍ相当エッチングし、ウエットエッチングで残りの０．１μｍをエッチングする。

【００２５】次に、図５（ｅ）のように、ホール６内部に絶縁材料のサイドウオール８を形成する。絶縁材料として、酸化シリコンを０．５μｍ堆積し、エッチバックすることにより、厚さ０．５μｍのサイドウオール８がホール６内部に形成可能である。最後に、図５（ｆ）のように、円筒型電子源７をサイドウオール８が形成したホール６に配列制御し、集積化する。円筒型電子源７は、図６に示す装置を用い、電気化学的に集積化するか、電気泳動法を用いて集積化する。

【００２６】図６は、円筒型電子源を電気化学的に配列するための装置の概略図である。装置内には、図５（ａ）～（ｅ）で製造したカソード電極３を陰極とし、対向電極２３として陽極を配設する。装置の槽内には、端部を異種材料に置換したナノチューブ７が電解液２４中に分散している。異種材料としては、コバルト、ニッケル、すず、タングステン、銀、テルル、セレン、マンガン、亜鉛、カドミウム、鉛、クロム、鉄等が好ましい。装置の陰極４と陽極２３の間に電源２５から電圧を

印加すると、異種材料の端部が画像形成装置のカソード電極４に電着される。

【００２７】図６に示した装置を用いると、外径約３０ｎｍの円筒型電子源７は、サイドウオール８が形成したホール６（内径１μｍ）に約１０００個程度集積できる。円筒型電子源７の配列は基板１に垂直方向であることを、ＳＥＭ観察で確認した。円筒型電子源７の配列が基板１に垂直になる理由は定かではないが、円筒型電子源７は径が数十ｎｍ、長さが数十μｍと１０００以上のアスペクト比を有すること、円筒型電子源７が電解液２４中に十分分散してホール６に電着される密度が高いこと等が影響し、垂直に集積するものと推測される。

【００２８】

【発明の効果】本発明によると、長さ及び直径が均一な円筒型電子源を配向制御して集積することにより、放出電流量のバラツキを抑制した冷陰極及び画像形成装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明による冷陰極の斜視図。

【図２】（ａ）は本発明の円筒型電子源アレイの断面図、（ｂ）は本発明の円筒型電子源の拡大。

【図３】円筒型電子源の円筒内部に担持材料を内包する方法、及び円筒型電子源の端部を末端材料で置換する方法の説明図。

【図４】本発明による薄型画像形成装置の装置全体図。

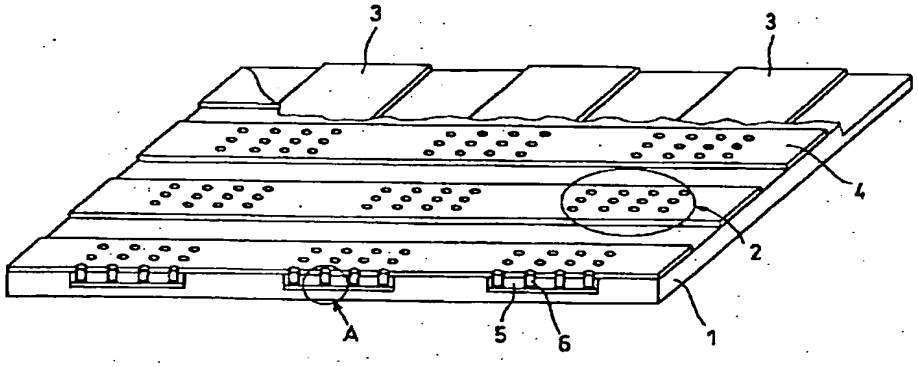
【図５】本発明の冷陰極の製造方法を説明する工程図。

【図６】本発明に用いられる電気化学的堆積装置の例を示す図。

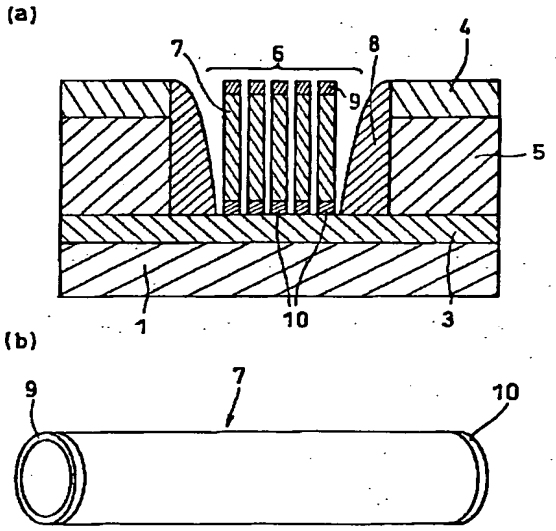
【符号の説明】

１　支持基板
２　電子放出領域（画素）
３　カソード配線
４　ゲート電極配線
５　ゲート絶縁層
６　ホール
７　円筒型電子源
８　絶縁材料のサイドウオール
９　低仕事関数材料
１０　高抵抗材料
１９　コントローラ
２０　データ側ドライバ
２１　スキャン側ドライバ
２３　対向電極
２４　電解液
２５　電源

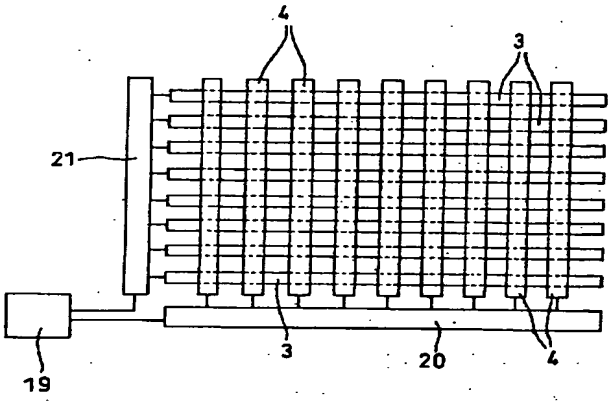
【図１】


3
3
4
2
A
5
6
1

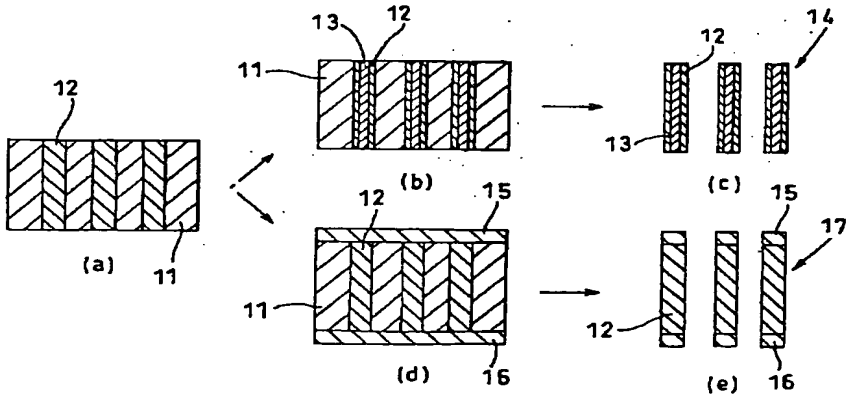
【図２】


(a)
7
6
8
4
9
5
1
10
3
(b)
9
7
10

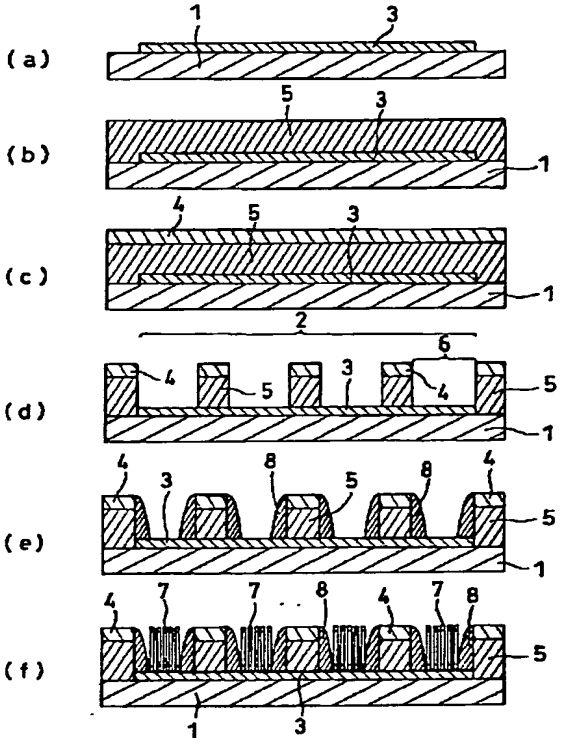
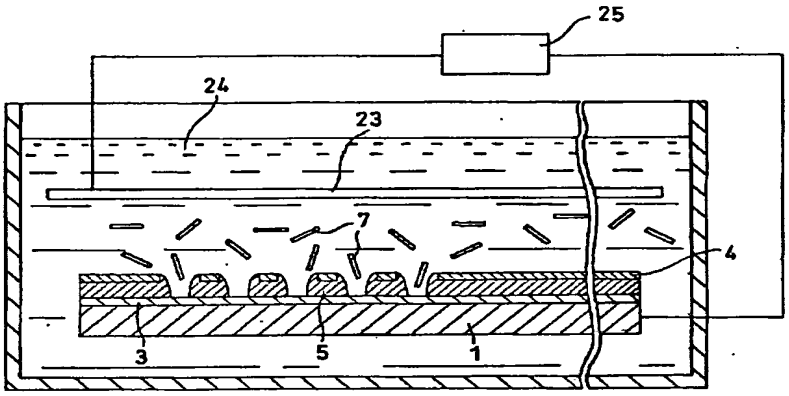
【図４】


4
3
21
19
3
20
4

【図３】


12
(a)
11
13
12
11
(b)
12
15
11
(d)
16
12
14
13
(c)
15
17
12
(e)
16

【図５】



【図６】